

④ 日本国特許庁 (J P)

④ 特許出願公表

④ 公表特許公報 (A)

平4-502490

④ 公表 平成4年(1992)5月7日

④ Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内電話番号	審査請求 未請求	④ 公表 平成4年(1992)5月7日
C 22 B 5/00		7750-4K	予備審査請求 有	配門 (区分) 3 (4)
C 22 F 1/00	J	7808-4K		
C 01 G 1/00	S	7202-4G※		

(全8頁)

④ 発明の名称 金属膜、合金膜及びセラミックス材料膜の製造法

④ 特 願 平2-501670  
④ 出 願 平1(1989)12月21日

④ 優先権主張 ④ 1988年12月22日 ④ オーストラリア (A U) ④ P12082  
④ 特 願 平2-501670  
④ 出 願 平1(1989)12月21日  
④ 特 許 出 願 平3(1991)6月21日  
④ 特 許 出 願 PCT/AL88/00560  
④ 特 許 出 願 WO80/07012  
④ 特 許 出 願 平2(1990)6月28日

④ 優先権主張 ④ 1988年12月22日 ④ オーストラリア (A U) ④ P12082

④ 発 明 者 マコーミフク、ギール・ジェラ オーストラリア連邦4151 ウェスタン・オーストラリア、サウス・  
ード パース、オンスロー・ストリート 44番  
④ 出 願 人 ザ・ユニバーシティ・オブ・ オーストラリア連邦6008 ウェスタン・オーストラリア、ネドドラ  
ウエスタン・オーストラリア ゾンズ (特許の表示なし)  
④ 代 理 人 赤土 青山 外 2 名  
④ 指 定 国 A T (広域特許), A U, B E (広域特許), C H (広域特許), D E (広域特許), E S (広域特許), F I, F R (広域  
特許), G B (広域特許), I T (広域特許), J P, K P, K R, L U (広域特許), N L (広域特許), N O, S E (広  
域特許), S U, U S

最終頁に続く

# 発 明 の 説 明

1. 少なくとも一つの透光性金属化合物と少なくとも一つの透光性非金属化合物を機械的に混合し、合金又は合金を生成させ、  
所望により合金又は合金膜を供給する化合物を反応混合物中に  
溶解させてセラミック材料生成物を生成させ、そして/又は  
所望により少なくとも一つの他の金属又はセラミックス、セラミッ  
クス材料又は合金生成物に添加するために反応混合物に含有させるこ  
とを特徴とする。合金、合金又はセラミック材料の生成物。
2. 少なくとも一つの透光性の存在下、透光性金属化合物を機械  
的に混合し、合金生成物を生成させることを特徴とする。請求  
項1の方法。
3. 合金生成物又は合金生成物を生成させるのに用いられる少  
なくとも一つの透光性の存在下、二又はそれ以上の透光性金属化合  
物膜を機械的に混合し、合金生成物を生成させることを特徴とする。請求  
項1の方法。
4. さらに別の金属及び/又はセラミックスを反応混合物に含有さ  
せてさらに別の合金又はセラミックスを合金生成物又は合金生成物中  
に添加させることを特徴とする。請求項2又は請求項3の方法。
5. 少なくとも一つの透光性金属化合物と合金又は合金生成物を混合  
合金の存在下、少なくとも一つの透光性金属化合物を機械的に混  
合し、セラミック材料生成物を生成させることを特徴とする。請  
求項1の方法。
6. さらに別の金属及び/又はセラミックスを反応混合物に含有さ  
せて、さらに別の合金及び/又はセラミックスをセラミック材料生成  
物中に添加させることを特徴とする。請求項2の方法。
7. 反応混合物をエネルギーバーナリ炉等により機械的に混  
合させることを特徴とする。先行請求項のいずれか一つの方法。
8. 機械的に混合した合金又は合金生成物下に行なうことを特徴  
とする。先行請求項のいずれか一つの方法。
9. 合金生成物を合金生成物に添加することを特徴とする。先行請求  
項のいずれか一つの方法。
10. 機械的に混合した合金又は合金生成物下に行なうことを特徴とする。先行  
請求項のいずれか一つの方法。

特 准 平 4-502490 (2)

11. 還元性金属化合物が金属酸化物、酸化初級、ハセゲン化

選択されることを特許とする。先行請求項のいずれか一つの方由。

12. 還元剤がカルシウム、マグネシウム及びナトリウムから選  
択されることを特許とする、先行請求項のいずれか一つの方法。

「13、塩化銅が酸化水素に溶解したアルキルチタム、塩化アンモニアに溶解したアルキル金及びナトリウム-カリウム合金から選ばれる媒体であることを特徴とする、請求項1ないし10のいづれか一つの方法。」

14. 還元剤が水質、塩素及び一酸化炭素から選択される気体であることも特徴とする。特許権がないし11のいずれか一つの気体。

18. 古法により生成される金属、金属又はセラミツタ研削が結核粒状粒子を含有することを特徴とする、先行請求項いづれか一つの實施。

16. セラミック材料生成過程がセラミックセラフ化剤、硬化剤、溶剤、

化物又は酸化剤であることを推定とする。揮発項1又はもないし1

そのいずれか一つの方法で、

17. セラミック材料合成物が超電導体であることを特徴とする、

補遺項：又は有ないしとのいずれか一つの方法。

● ● ●

合繊維、合皮製及びセラミック材料製の製造法

本発明は、金銀、金銀合金及びセラミック材料類の製造法に関する。より詳しくは、本発明は、還元性金属化合物(型)を熱媒の活性化、化学還元に対し、金銀類、金銀合金又はセラミック材料類を還元することに関する。

大部分の金属元素は、天然では、鉱石や砂、酸化物、硫化物、又はリン酸塩として存在する。製鉄工程は、一般に硫黄や酸素、炭素、酸化物、硫化物及び／又はリン酸塩を分離並びに酸化物、硫化物及び／又はリン酸塩を純金属に変換する又はそれ以上の還元工程を含む。

一方、還元工程は、種類されている電の元素に特異的であるが、通常、酸化物、硫化物及び又はリン酸等が電のより正の電流をもった元素により還元される化学反応又は電位により駆動される電気化学反応のいずれかを含む。化学還元法は、しばしば、元素又は溶液中で得られる又はそれ以上の反応を伴う過程を必要とし、

これにより、適切な高圧電圧に達することができ、

ほとんど無機質で、高度な機械強度を成し、これらはいずれも金属質と異なり、腐食・熱膨張及び熱収縮率を用いて合金化を要せず、ある場合には純金属から合金化を製造することは技術的に困難であるがコストが安かり、金属物と有機物の造形可能な化合物を出発点と化学反応性を制御することから考えられる。塑化剤の添加物は、通常は電気的絶縁性及び腐蝕により、一層接着性のある金属表面に保護膜を生成する。このような方法は、再生可能な資源の製造に用いられる電気的絶縁工程と水素型（*se-reflectica*）工程を含む。これらの工程は電解剤としてカルボン酸を使用し、100℃以上での温度に加熱することとなる。

それらの脱神痛現象を解釋することによる合金鋼の製造の原理は、機械的合金化方法として知られている。機械的合金化は、脱酸又は高度還元を必要とすることなく、脱神痛成分の粉末から合金鋼の製造を可能にする。機械的合金化方法は、高圧カボナーゼーブルミルで実施される。この粉砕操作により、カボナー脱酸—脱神痛

# 特 表 第 4-502436 (B)

の及びボール粉砕-容易な剥離の際に粉砕粒子の粉砕と活動性金が  
 取り出し生ずる。冶金方法は、冷熱法により冶金し粉砕時に  
 液固両界面を発生する凝固反応に依りて起る。充分な時間を与  
 えることにより、液固両相化方法は原子レベルで真の冶金を製造  
 できる。液固両相により調整することは、きまなければ不可能であ  
 る。機械的冶金法ではより純粋な冶金を調整することが可能で  
 あることを示す。又、液固両相冶金法、特に元素冶金法が原料の大量  
 の腐蝕、並びに金属間化合物結晶及び分散化合金を形成する傾向、ア  
 ルミナ合金を製造するに利用できる。

本発明は、還元性金属化合物(第)から金属質又は合金を製造す  
 るに適用した「機械的活性化、化学還元」と称する新穎な化学還元方  
 法に関する。機械的活性化、化学還元法は、本質的に、機械的冶  
 金化方法の適用である。機械的活性化、化学還元法、化学還元が  
 機械的作用の結晶として起こり、金属化合物(第)を金属又は合金に  
 還元することになる。

本発明の機械的活性化、化学還元方法は、又、セラミック材料、

即ち、金属質及び非金属質の化合物である又はそれ以上の割合  
 を含む材料の製造に及ぶ。即ち、方法は、冶金法及び他の金属質  
 又はセラミッド製造を含むものを含み、冶金法は、金属質及び/又はセラ  
 ミッド質をそれらの組成物中に含むセラミック材料に及ぶ造  
 成物を製造することができる。

本発明によれば、少なくとも還元性金属化合物と少なくとも一つ  
 の還元剤の混合物を機械的活性化にし、金属又は合金を生成さ  
 せ、

所望により金属又は合金を供給する化合物を反応混合物中に  
 混合させてセラミック材料を生成物を生成させ、そして/又は、

所望により少なくとも一つの粒の金属又はセラミッドを、セラミッ  
 ド材料又は合金生成物に取り込み、機械的活性化物に含有させるこ  
 とを特徴とする金属、合金又はセラミック材料の製造法を提供する。  
 即ち、方法の一種態では、少なくとも一つの還元剤の添加、還元  
 性金属化合物を機械的活性化にし、金属生成物を生成させる。

別の態様では、二又はそれ以上の還元性金属化合物を金属質の

金属質又は合金生成物を生成するに用いる。

特に又は部分的に冶金質及び/又はセラミッドを反応混合物中  
 に含有してもよく、これにより、この冶金質及び/又はセラミッドを金属、金属質又は合金生成物中に取り込ませうる。

さらに他の態様では、金属質又は非金属質を供給する化合物を反応  
 混合物に含有させて、セラミック材料を生成しうる。

ここで又、他の冶金質及び/又はセラミッドを反応混合物中に含  
 有させ、この他の冶金質及び/又はセラミッドをセラミック材料生成  
 物に取り込ませうる。特に好ましい態様においては、機械的活性  
 化は、還元性金属質と冶金質とにより行なう。用語「還元性金  
 質」とは、ボール粒分級の結果成分が連続的に溶解し、溶解に  
 応じて溶解の状態を維持し、そして、ボールは分級された還元性金  
 質が、ボール粒と還元性金質とが容易な剥離の際に粉砕  
 粒子の粉砕と結合を形成するに充分であるように、充分な機械的エ  
 ネルギーが金属質に適用される場合にボール粒に生ずる状態を  
 いう。

還元性金属質と冶金質と、例えば金属化合物(第)、  
 非金属(第)又は非金属(第)を提供する化合物(第)、及び還元性粒子  
 は、取り出し易形し、粉砕し、そして混合する。粒子が衝突するボ  
 ール粒にはまる、衝突力が粒子を破壊し、粉砕し、粒子が破壊  
 しやすい状態を生ずる。液固両相が形成すると、それら互いに  
 結合する。このような状態は容易に離れられるので、より粉砕性  
 は、好ましくは不適性又は還元性無効で好む。

還元性金属質と冶金質と、全ての適当な反応物の型のものであ  
 てもよい。例えば、冶金質、内径に有孔層の構造を課した還元性金  
 質を含む。還元性金属質が反応物を溶解させ、還元性金属  
 質と反応して冶金質を生成する。このような反応は、異質的な反  
 応によりより迅速以上の速度に進行することができる。「アト  
 マクター」(Atomizer)として一般に知られている型の冶金質は、  
 液固両相法、704、855号及びボーズ・エ・ケル・エンジュ  
 アー・ハンドブック、5版、1975、8-23から8-30頁  
 に記載されている。特に、還元性金属質と冶金質とを

ールル、例えば米国特許第4,627,959号記載のものであり  
うる。

機械的活性化は高エネルギーボール以外の手段によって通し  
うるものが認められようであろう。本明細書では、用語「機械的活  
性化」は、機械的手段によって粉末粒子の形状、表面及び内部を屈  
曲させる方法を含む。即ち、方法、例えば治金圧延又は浮遊加工  
を含む。

以下の記載において、本発明の好ましい態様及び特長に関する便  
宜のために、高エネルギーボールと粉砕による機械的活性化を引  
用する。しかしながら、本発明はこの態様に限られないこと又、同  
様の効果を得る他の機械的活性化方法がボールミル粉砕に代わる  
ことであることが認識される。

還元剤は還元、炭体又は炭体でありうる。又、二又はそれ以上の  
還元剤を調製すれば用いる。還元還元剤により、還元工程は、金属  
化合物(前)の圧縮及び溶融の間に還元又はその近くで起こる。この  
工程は、金属、合金又はセラミック材料が形成するまで続く。

10:1ないし80:1

1ミル粉砕時間 7.2時間以下、より好ましくは2.4時間

以下

雰囲気 高純度酸素又は高純度ガス、例えばアルゴン  
又は純窒素及びガス流量が100万立方  
0.05以下の空間

減速期 全での予減速期、例えば減速トルン

高エネルギーボールミル粉砕の間、1500rpmの速度は還元工程によ  
うな速度する期により上昇する。加えて、機械的還元反応の発熱性質  
が非常に経時的上昇を起こしうる。ある場合には、反応温度が充分  
に高く、そのため、固相成分の自己燃焼が結果として生じ、粉末の  
発熱が起これら。この自己燃焼工程は、「自己燃焼高温合成」(se  
lf-heating high temperature synthesis)として知られてい  
る。自己燃焼の間には形成する生成物は、微小球粒状によりおこ  
る見られる。

減速に関する1ミル粉砕時間、1ミル粉砕の間の減速期1ミルを

#### 特 許 平 4-502490 (4)

還元又は気体還元期により、反応は、還元エネルギーボールミル中、

ボール/粉末両方により生じた新鮮な金属化合物表面と還元雰囲気  
との接触の結果として起きる。方法の効率性、還元される金属  
化合物(前)と用いられる加工パラメータに依存する。後者は還元  
エネルギー、衝突速度、ボール/粉末質量比、ボール質量、ボー  
ルの数、ミル粉砕時間、温度、容積及び潤滑剤を含む。減速期又  
は他の予減速期は、金属化合物が還元される環境を強化  
しうる。潤滑剤又は他の予減速期は、粉砕及び溶融の速度を遅延  
し、摩擦を防止する潤滑剤として作用しうる。

加工パラメータは、処理される材料の性質及び用いた機械的  
環境化に依存する。実験的の方法により、以下の高エネルギーボー  
ルミル粉砕に達したパラメータが好ましい。

衝突エネルギー 0.1-1.0J、より好ましくは約0.2  
J

衝突速度 1-2000m/s

ボール/粉末質量比 2:1ないし40:1、より好ましくは

全すること、減速期間達した熱平衡 (steady state) 1)  
を維持すること、次いでミル粉砕工程を促すことにより本質的  
に速くしうる。この手順は、又、連続的ミル粉砕の間に維持しない  
これらの反応に摩擦を起こすのに等しい。

本発明の方法は、又、機械的活性化の結果として、機械的活性化  
の金属、合金物又はセラミック材料を直接生成するのに用いうる。  
これらの機械的活性は、1ミル粉砕又はそれ以下の速度を有しうる。

方法は、酸化物、硫化物、ハロゲン化合物、水素化合物、窒  
化物、炭化物及び/又はランタニドを含む金属化合物の金属化合物  
の還元に適用できる。種々の制約は、還元工程に用いる高純度酸素  
エネルギー密度が得ることである。還元反応材料の粒子は、  
新鮮な表面を還元剤にさらすために機械的活性化の度、変換される  
ことが必要である。酸粉は又、減速期中に化学反応の結果として  
も生じうる。

上記のように、還元剤は還元、炭体又は炭体でありうる。減速期

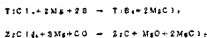
# 表 4-52490 (5)

元素周期は、高い電気的陰性率、例えばカルシウム、マグネシウム及びバリウムを含む。通常は液体金属元素は、炭化水素中に溶解したアルキルカルシウム、炭化アンモニウムに溶解したアルキル金属塩及びカルシウム・バリウム合金塩を含む。炭素化合物の例は、水素、塩素及びフッ素化炭素を含む。

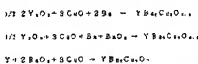
機械的活性化の過程のため、還元剤は標準的化学手段により反応生成物から除去される。例えば、カルシウム金属を還元剤として用いると、得られる炭素化カルシウムを適当な酸媒に溶解し、過剰により除去しうる。ある場合には、方法の選択のために還元成分は除去しなくてはならない。例えば反応中に形成する酸化物除去後、次いで分解性化合物、揮発物 (hard phase) の基質を形成しうる。

以上の記述から、本発明が特定の電気化学的又は電気熱的処理に好適でないことは明らかである。さらに、還元される材料又は還元剤(炭)は、材料量の少くとも一つが固相であれば、固相、液体又は気体のいずれでもよい。

他の元素材料間又は生成物(又はそれらの一群)を含む。本発明の方法により生成されるセラミック材料のタイプは、セラミック化合物、炭化物、炭化物、窒化物及び酸化物を含む。例えば、炭化チタニウム、及び炭化ジルコニウム以下の炭素により生成しうる。



本発明の方法は、又、セラミック材料組成物、例えば以下の反応に示されるものを生成するのに用いる。



上記反応の一つの例は、極低濃度の酸素量が、気相中によるよりも化学的除去により固定していることである。

上記した機械的活性化化学還元方法は、慣習的よりも数多くの利点を有する。

本発明で説明される反応(合金)は、二又はそれ以上の金属及び/又はメタロイドの適切な割合から形成される金属組成物を含む。本発明により生成される合金は、炭素成分が液体金属グループ又はランタニド系列(希土類元素群)からであるものを、さらに金との二成分、互成溶解及び高い炭素の合金を含む。わずかな付加物では、メタロイド類又は非金属類、例えばシリコン又は炭素、例えば、希土類元素系炭素材料の製造は、例えば、 $Y_{0.9} B_1$ を含む。

合金は、適切な温度、化学量論的化合物でありうるが、本発明が固相又は化学量論的化合物でありうる二又はそれ以上の相より成りうる。本方法により生成される合金及び/又は合金の例は、銅、銀、鉄、チタニウム、アルファスベーク合金(Cu-Fe)、Ni-Ti、Si-Cu、及びイットリウムを含む。

本発明で使用する用語「セラミック材料」は、金属及び非金属材料の化合物である一又はそれ以上の相を含む材料をいう。セラミック材料は、金属及び合金組成物の化学的に異なる、金

1. 方法は、還元性金属化合物から、高温度を用いることなく真空中に適切な金属を直接形成させる。
2. 方法は、還元性金属化合物から、炭素質を純合金組成にまで加工し、次いで合金を形成するために材料金属組成物を還元することなく、合金組成物を直接形成させる。
3. 方法は、バルク金属、合金又はセラミック材料をまず溶解し、次いでそれを粉末形に還元することなく、粉末生成物を直接形成させる。
4. 方法は、金属、合金又はセラミック材料をまず溶解し、次いで結晶性粒子を生成することなく、金属、合金又はセラミック材料の結晶性粒子を直接形成させる。

例示(1)ないし(4)は、通常の高温度(融点/昇点又はそれ未満)を用いて生成することと異なる炭素還元炭素及び合金、例えば半還元炭素の場合に必要である。得られる金属は、応力部の発生冶金への応用に適している。

本発明を以下の実施例により記述し、示す。これらの実施例は、

いずれにせよ本発明を限定するものと解釈すべきでない。

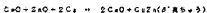
### 例 1

[illegible]

を逐じ、時間の経過として次第に縮んでいることが判った。この時期に $\alpha$ -酢酸、炭化は完了した。この時酢酸下液、酸化カルシウムと炭化炭カルシウムを、水との反応により $\text{CaO}$ を中和することによって簡単に処理して除去した。改めて得られる $\text{Ca(OH)}_2$ を、水溶液中に溶解し、溶液により除去した。

#### 範例 4

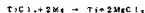
※原子質量の $\Sigma$ ( $2\alpha$ と $\Sigma$ として)及び $\Sigma$ ( $C$ と $\Sigma$ として)を両端用2  
及び8のところで1/2倍通数のカルシウムと炭に乾焼し処理した。  
この実験では、銅パイラムをすでに除去し、アルゴンガスを不活性  
雰囲気として用いた。1枚検査時間は2分程度であった。1枚検  
査完了において、当座値は $\Sigma^1C$ と $\Sigma$ 金属銅比化学量及び $C$ のかわった。  
値。製造履歴は



746.

黑龍河系

等電子置換のチタニウム(液体窒素中チタニウムとして)及びマグネシウムを、付加剤として無水マグネシウムと共に、全質量8.6グラムもの3つのステンレススチールボールを用い実験1のようにミル粉砕した。ミル粉砕は例2:



を主として時間の関数として次項に記した。18年度の1/4給付率、延

富商賈

解、飽和とカルシウムを、ミセル溶液中に溶解させた後に添加す。  
又、飽和溶液を乳化タンクシステムに置き換えた以外は例例1に記載したようにしてミセル化した。析出後も2時間まで慣性の状態で「電機」ミセル化した。約10分のミセル析出、自然発熱の凝縮及び析出の溶解を繰り返すに充分な能力が、電気工場の反応や熱熱により発生した。凝縮工程の血液循環の実験により、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ 、 $C_5$ 、 $C_6$ 、 $C_7$ 、 $C_8$ 及び $C_9$ 、 $C_{10}$ の存在を示した。さらに2500 均相のミセル析出、機能的還元と酸化を促進させて、揮発する最終物は $C_{10}$ 及び $C_{12}$ である。

### 实验例 3

酸化銅及びモルタルを実験員2のようにとり扱った。その粉砕は適量で足る。



を由じ、24時間の4ル糖液後、反応が完了するように次第に減量した。実験直2にはけりもような自己阻害の現象は認められなかった。

思が現れた。この期待の完了は、以下の手段の一つを用いて  $M_1C_1$ 、及び相反形  $M_2$  を  $T_1$  から降参した。

手順1、1.1 昇降船を水中10mのところで脱着しMgC  
i.及びMgを溶解し、炭酸水素ナトリウムで調整した。手順2によ  
り、MgC及びMgを、0.1°の真空中、900°Cで24時  
間昇降船により脱着した。手順1及び2の結果、それぞれ、約0  
.2及び2.5gの平均粉末サイズとなった。

### 案例 6

2) 環化チタニウム及びマグネシウムを、1ル份をバイアルを溶  
 融することにより、550度の温度で溶融したこと以外實施例2に記  
 載したようにする特許した。550度で、環化チタニウムは固体  
 (融点=24度)で、1ル份は正格反応を待った。3時間の1ル  
 份時、反応が完了した。

實例 7

自食T1=64Y-4%人をお供するのに適した量のT1Cを、

特許第4-502490(7)

1A粉砕は、真鍮筒に充填したように実施し、合金粉末が15時間後に充填した。

実施例8

重量比重量の亜鉛(2.0として)及びサタム(0.5)の10%組成のサタム(0.5)ともに真鍮筒に充填したように実施し、1A粉砕した。

X線回折分析は、反応:



が約5時間後開始し、6時間後にほぼ完全に完了したことを示した。

反応反応が起らなかった。

別の試料で、試料を5.5時間1A粉砕した。1A粉砕は、2及び13時間の間の時間の一定範囲で停止した。13時間後停止した試料では、重量は、1A粉砕を再開後2秒に起きた。反応に要する時間は保持時間の減少と共に増加し、6時間後停止した試料については、反応は1A粉砕を再開後7秒で起きた。反応は2時間後停止を待った試料では見られなかった。13時間後停止した試料に要する時間は、他の1A粉砕時間の増加と共に減少することが有り、6

実施例9

合金組成は  $Y_{0.2}Cu_{0.8}O_{1.8}$ 、含有量は適した量の  $Y_2O_3$ 、 $B_2O_3$

及び  $CaO$  を真鍮筒に充填したように1A粉砕した。約15分の1A粉砕後、反応:



が反応反応により起きた。

実施例10

合金組成は  $YB_4Ca_5O_{11}$  を含めるに適した量の  $Y_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$  を真鍮筒に充填したように1A粉砕した。約14分の1A粉砕後、反応:

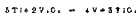
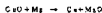
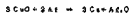


が反応反応により起きた。

時間1A粉砕した試料では反応は1秒後に起きた。5時間後では反応は8秒後に起きた。一方、5時間1A粉砕した試料では反応は8秒後に起きた。

表附9

以下の反応は、実施例11に示すように、表示の反応物質を1A粉砕することにより実施した。10%の化学量論的比の反応物質を含む約5グラムの粉末を真鍮筒で用いた。1A粉砕時間は数秒ないし45時間に渡った。



真鍮筒検査

1. 試料の識別 (Sample Identification) 試料名: Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO 試料番号: 10	
2. 試料の重量 (Sample Weight) 試料重量: 5.0g	
3. 試料の組成 (Sample Composition) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.0g, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 2.0g, CaO: 1.0g	
4. 試料の反応 (Sample Reaction) 反応式: $1/2Y_2O_3 + 2B_2O_3 + 5CaO \rightarrow YB_4Ca_5O_{11}$	
5. 試料の反応時間 (Sample Reaction Time) 反応時間: 14分	
6. 試料の反応結果 (Sample Reaction Result) 反応結果: 反応が完了した。	
7. 試料の反応条件 (Sample Reaction Conditions) 反応条件: 真鍮筒中での反応。	
8. 試料の反応装置 (Sample Reaction Apparatus) 反応装置: 真鍮筒。	
9. 試料の反応装置の寸法 (Sample Reaction Apparatus Dimensions) 反応装置の寸法: 直径 10mm, 長さ 100mm。	
10. 試料の反応装置の材質 (Sample Reaction Apparatus Material) 反応装置の材質: 真鍮筒。	
11. 試料の反応装置の製造者 (Sample Reaction Apparatus Manufacturer) 反応装置の製造者: 〇〇〇。	
12. 試料の反応装置の検査者 (Sample Reaction Apparatus Inspector) 反応装置の検査者: 〇〇〇。	
13. 試料の反応装置の検査日 (Sample Reaction Apparatus Inspection Date) 反応装置の検査日: 1990年10月10日。	
14. 試料の反応装置の検査場所 (Sample Reaction Apparatus Inspection Location) 反応装置の検査場所: 〇〇〇。	
15. 試料の反応装置の検査結果 (Sample Reaction Apparatus Inspection Result) 反応装置の検査結果: 合格。	
16. 試料の反応装置の検査者の署名 (Sample Reaction Apparatus Inspector Signature) 検査者の署名: 〇〇〇。	
17. 試料の反応装置の検査者の印 (Sample Reaction Apparatus Inspector Seal) 検査者の印: 〇〇〇。	
18. 試料の反応装置の検査者の連絡先 (Sample Reaction Apparatus Inspector Contact Information) 検査者の連絡先: 〇〇〇。	
19. 試料の反応装置の検査者の電話番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Telephone Number) 検査者の電話番号: 〇〇〇。	
20. 試料の反応装置の検査者のファックス番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Facsimile Number) 検査者のファックス番号: 〇〇〇。	
21. 試料の反応装置の検査者のメールアドレス (Sample Reaction Apparatus Inspector Email Address) 検査者のメールアドレス: 〇〇〇。	
22. 試料の反応装置の検査者のウェブサイト (Sample Reaction Apparatus Inspector Website) 検査者のウェブサイト: 〇〇〇。	
23. 試料の反応装置の検査者の住所 (Sample Reaction Apparatus Inspector Address) 検査者の住所: 〇〇〇。	
24. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
25. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
26. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
27. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
28. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
29. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
30. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
31. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
32. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
33. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
34. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
35. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
36. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
37. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
38. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
39. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
40. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
41. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
42. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
43. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
44. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
45. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
46. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
47. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
48. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
49. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
50. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
51. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
52. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
53. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
54. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
55. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
56. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
57. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
58. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
59. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
60. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
61. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
62. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
63. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
64. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
65. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
66. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
67. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
68. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
69. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
70. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
71. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
72. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
73. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
74. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
75. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
76. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
77. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
78. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
79. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
80. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
81. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
82. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
83. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
84. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
85. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
86. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
87. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
88. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
89. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
90. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
91. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
92. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
93. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	
94. 試料の反応装置の検査者の郵便番号 (Sample Reaction Apparatus Inspector Zip Code) 検査者の郵便番号: 〇〇〇。	
95. 試料の反応装置の検査者の国 (Sample Reaction Apparatus Inspector Country) 検査者の国: 日本。	
96. 試料の反応装置の検査者の都市 (Sample Reaction Apparatus Inspector City) 検査者の都市: 〇〇〇。	
97. 試料の反応装置の検査者の州 (Sample Reaction Apparatus Inspector State) 検査者の州: 〇〇〇。	
98. 試料の反応装置の検査者の郡 (Sample Reaction Apparatus Inspector County) 検査者の郡: 〇〇〇。	
99. 試料の反応装置の検査者の町 (Sample Reaction Apparatus Inspector Town) 検査者の町: 〇〇〇。	
100. 試料の反応装置の検査者の地区 (Sample Reaction Apparatus Inspector District) 検査者の地区: 〇〇〇。	





**PROCESS FOR THE PRODUCTION OF METALS, ALLOYS AND CERAMIC MATERIALS**

Publication number: JP4502490 (T)

Publication date: 1992-05-07

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- International:

C01G3/00; B22F1/00; B22F9/04; B22F9/18; B22F9/20;  
 C01G1/00; C04B35/45; C04B35/65; C22B5/00; C22B5/04;  
 C22B5/12; C22C1/00; C22C1/04; C22C1/05; C22C1/10;  
 H01L39/24; C01G3/00; B22F1/00; B22F9/02; B22F9/16;  
 C01G1/00; C04B35/01; C04B35/65; C22B5/00; C22C1/00;  
 C22C1/04; C22C1/05; C22C1/10; H01L39/24; (IPC1-  
 7): B22F1/00; C01G1/00; C01G3/00; C22B5/00; C22C1/04;  
 C22C1/05

- European:

B22F9/04; B22F9/18; C04B35/45; C04B35/65; C22B5/00;  
 C22B5/04; C22B5/12; C22C1/00; C22C1/10F; H01L39/24J

Application number: JP19890501670 19891221

Priority number(s): AU1988PJ02092 19881222

Also published as:

 WO9007012 (A1)  
 ZA8909850 (A)  
 US5328501 (A)  
 NZ231941 (A)  
 KR960014946 (B1)

more &gt;&gt;

Abstract not available for JP 4502490 (T)

Abstract of corresponding document: WO 9007012 (A1)

A process for the production of a metal, alloy or ceramic material which comprises subjecting a mixture of at least one reducible metal compound and at least one reducing agent to mechanical activation to produce a metal or alloy. A ceramic material may be produced by including a non-metal, or a compound which provides the non-metal, in the reaction mixture. At least one other metal or a metalloid may also be included in the reaction mixture for incorporation into the ceramic material or alloy.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification<sup>4</sup> : C22B 5/00, 5/04, 5/12 C22C 1/04, 1/10, C04B 35/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) International Publication Number: WO 90/07012 (43) International Publication Date: 28 June 1990 (28.06.90)</p>
<p>(21) International Application Number: PCT/AU89/00550 (22) International Filing Date: 21 December 1989 (21.12.89) (30) Priority data: PJ 2092 22 December 1988 (22.12.88) AU (71) Applicant (for all designated States except US): THE UNIVERSITY OF WESTERN AUSTRALIA [AU/AU]; Nedlands, W.A. 6009 (AU). (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): McCORMICK, Paul, Gerard [US/AU]; 44 Onslow Street, South Perth, W.A. 6151 (AU). SCHAEFER, Graham, Barry [IE/AU]; 370 Barker Road, Subiaco, W.A. 6008 (AU). (74) Agents: CORBETT, Terence, G. et al.; Davies and Collis- on, 1 Little Collins Street, Melbourne, VIC 3000 (AU).</p>	<p>(81) Designated States: AT (European patent), AU, BE (European patent), CH (European patent), DE (European patent), ES (European patent), FI, FR (European patent), GB (European patent), IT (European patent), JP, KP, KR, LU (European patent), NL (European patent), NO, SE (European patent), SU, US.  Published With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</p>	
<p>(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF METALS, ALLOYS AND CERAMIC MATERIALS</p>		
<p>(57) Abstract  A process for the production of a metal, alloy or ceramic material which comprises subjecting a mixture of at least one reducible metal compound and at least one reducing agent to mechanical activation to produce a metal or alloy. A ceramic material may be produced by including a non-metal, or a compound which provides the non-metal, in the reaction mixture. At least one other metal or a metalloid may also be included in the reaction mixture for incorporation into the ceramic material or alloy.</p>		

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	ES	Spain	MG	Madagascar
AU	Australia	FI	Finland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	France	MR	Mauritania
BE	Belgium	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	United Kingdom	NL	Netherlands
BG	Bulgaria	HU	Hungary	NO	Norway
BJ	Benin	IT	Italy	RO	Romania
BR	Brazil	JP	Japan	SD	Sudan
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	SE	Sweden
CF	Central African Republic			SN	Senegal
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SU	Soviet Union
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	TD	Chad
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Germany, Federal Republic of	LU	Luxembourg	US	United States of America
DK	Denmark	MC	Monaco		

- 1 -

5

10

15

20

**PROCESS FOR THE PRODUCTION OF METALS, ALLOYS  
AND CERAMIC MATERIALS**

25        This invention relates to a process for the  
production of metals, alloys and ceramic materials. More  
specifically, the invention is concerned with the  
mechanically activated chemical reduction of reducible  
metal compound(s) to produce metals, alloys or ceramic  
30 materials.

Most metallic elements occur in nature as oxides  
sulphides or phosphates in ore bodies. The refining  
process generally involves separation of pure oxides,  
35 sulphides and/or phosphates from the ore, and one or more  
reduction processes to convert the oxide, sulphide and/or  
phosphate to pure metal.

While the reduction process is specific to the  
40 particular element being refined, it usually involves  
either a chemical reaction, where the oxide, sulphide  
and/or phosphate is reduced by a second, more

- 2 -

electro-positive element, or an electrochemical reaction driven by an electrical potential. Chemical reduction processes frequently require high temperatures, with one or more of the reactants being in the gas or liquid phase, 5 so that sufficiently high reaction rates can be achieved.

In most conventional processes, pure metals are produced which are then mixed with other metals to form alloys using various melting and casting techniques. In 10 some instances, where the production of alloys from pure metals is technically difficult or costly, it is possible to design chemical reduction processes which start with an appropriate mixture of metal oxides. The oxide mixture is directly reduced in a single step to the desired alloy 15 composition by the addition of an appropriate reducing agent and high temperatures. Such processes include the reduction diffusion process and the co-reduction process used in the production of rare earth magnets. These processes use calcium as the reducing agent and involve 20 heating to temperatures of above 1000°C.

An alternative process to the production of alloys by melting their pure constituents is known as mechanical alloying. Mechanical alloying enables the production of 25 alloys from powders of the pure constituents without the need for melting or high temperatures. The mechanical alloying process may be carried out in a high energy ball mill. The milling action causes repeated fracture and cold welding of the powder particles during 30 ball-powder-ball and ball-powder-container collisions. The alloying process takes place as an inter-diffusion reaction across atomically clean surfaces joined by cold welding. Given sufficient time, the mechanical alloying process can produce a true alloy at the atomic level. It

- 3 -

has been shown that it is possible to prepare certain alloys by the mechanical alloying process which were otherwise impossible to prepare by conventional means. It has also been shown that mechanical alloying can be used  
5 to produce amorphous alloys, particularly when the elemental powders exhibit a large positive heat of reaction, as well as intermetallic compounds and dispersion hardened alloys.

10       The present invention is concerned with a new chemical reduction process termed "mechanically activated chemical reduction" for manufacturing metals or alloys from reducible metal compound(s). The mechanically activated chemical reduction process is essentially an  
15 adaption of the mechanical alloying process. During the mechanically activated chemical reduction, chemical reduction reactions are caused to occur, as a consequence of the mechanical action, which results in the reduction of the metal compound(s) to the metal or alloy.

20

The mechanically activated chemical reduction process of the present invention also extends to the production of ceramic materials, that is, materials which contain one or more phases that are compounds of metals  
25 and non-metals. Thus, the process is capable of producing products which range from pure metals and their alloys with other metals or metalloids through to ceramic materials, which may also include metals and/or metalloids in their composition.

30

According to the present invention there is provided a process for the production of a metal, alloy or ceramic material, characterised in that:

- 4 -

a mixture of at least one reducible metal compound and at least one reducing agent is subjected to mechanical activation to produce a metal or alloy product;

5

optionally a non-metal, or a compound which provides the non-metal, is included in the reaction mixture to produce a ceramic material product; and/or

10

optionally at least one other metal or a metalloid is included in the reaction mixture for incorporation into the ceramic material or alloy product.

15

Thus, in one aspect of the process, a reducible metal compound is subjected to mechanical activation in the presence of at least one reducing agent to produce a metal product.

20

In another aspect, two or more reducible metal compounds may be used to produce a mixture of metals or an alloy product.

Alternatively or additionally a further metal and/or  
25 metalloid may be included in the reaction mixture so that the further metal and/or metalloid is incorporated into the metal, metal mixture or alloy product.

In a still further embodiment, a non-metal, or  
30 compound which provides the non-metal, may be included in the reaction mixture to produce a ceramic material.

Here again, a further metal and/or metalloid may be included the reaction mixture so that the further metal

- 5 -

and/or metalloid is incorporated into the ceramic material product.

In a particularly preferred embodiment, the mechanical activation is produced by high energy ball milling. The term "high energy milling" refers to a condition which is developed in the ball mill when sufficient mechanical energy is applied to the total charge such that a substantial portion of the ball elements are continuously and kinetically maintained in a state of relative motion and that the energy imparted to the balls is sufficient to cause fracture and welding of powder particles during ball-powder-ball and ball-powder-container collisions.

15

In the high energy ball mill, solid particles, such as, the metal compound(s), non-metal(s) or the compound(s) which provide the non-metal(s), and the reducing agent particles are repeatedly deformed, fractured and rewelded. When particles are trapped between colliding balls, the force of the impact deforms and fractures particles, creating atomically clean new surfaces. When the clean surfaces come in contact, they weld together. Since such surfaces readily oxidize, the milling operation is preferably conducted in an inert or reducing atmosphere.

The high energy ball mill may be of any suitable known type. For example, the mill may comprise a vertical drum with a series of impellers inside it. A powerful motor rotates the impellers, which in turn agitate the steel balls in the drum. Such a machine can achieve grinding rates more than ten times higher than those typical of a conventional mill. A mill of this type,

30



- 6 -

commonly known as an "attritor", is described in U.S. Patent No. 2,764,359 and in Perry's Chemical Engineer's Handbook, 5th edition, 1973, at pages 8-29 to 8-30. Alternatively, the high energy ball mill may be a gravity 5 dependent ball mill such as that described in U.S. Patent No. 4,627,959.

It will be appreciated that the mechanical activation may be achieved by means other than high energy 10 ball milling. In this specification, the term "mechanical activation" includes any process which causes deformation, welding and fracture of the powder particles by mechanical means, and thus includes processes such as, cold rolling or extrusion.

15

For convenience, in the following description, relating to preferred aspects and features of the invention, reference will be made to mechanical activation by high energy ball milling. It will be appreciated, 20 however, that the invention is not limited to this technique and that other mechanical activation processes having the same effects can be substituted for ball milling.

25 The reducing agent may be solid, liquid or gaseous, and two or more reducing agents may be used if required. With solid reducing agents the reduction reaction occurs at or near the interfaces during the compaction and welding of the metal compound(s) and the reducing agent 30 particles. This process continues until the metal, alloy or ceramic material is formed.

With liquid or gaseous reducing agents, the reaction occurs as a result of the contact of fresh metal compound

- 7 -

surfaces created by the ball/powder collisions in the high energy ball mill with the reducing atmosphere. The efficiency of the process will depend on the nature of the metal compound(s) being reduced and the processing parameters used. The latter include collision energy, collision frequency, ball/powder mass ratio, ball mass, number of balls, milling time, temperature, atmosphere and lubricant. The addition of a lubricant or other process control agent may enhance the environment in which the metal compounds are reduced. The lubricant or other process control agent modifies the rates of fracture and welding and may act as a thermal diluent, preventing combustion.

15 The processing parameters depend on the nature of the materials treated and the mechanical activation employed. By way of example, the following parameters for high energy ball milling are preferred.

20 Collision energy: 0.1 - 1.0J, more preferably about 0.25J

Collision frequency: 1 - 200 Hz

25 Ball/powder mass ratio: 2:1 to 40:1, more preferably 10:1 to 30:1

Milling time: less than 72 hours, more preferably less than 24 hours

30 Atmosphere: gaseous hydrogen or an inert gas, for example, argon or nitrogen with residual oxygen and water contents less than 100 parts per million

35 Lubricant: any inert liquid, for example, anhydrous toluene

During high energy ball milling, the temperature in the mill will rise due to the heat generated by the collision processes. In addition, the exothermic nature of the mechanical reduction reaction may cause an additional rise in temperature. In some cases, the reaction rate will be sufficiently high so that self-combustion of the constituents will result and melting of the powders may occur. This self-combustion process is known as "self-propagating high temperature synthesis". The products formed during the self-combustion may be further reduced by subsequent milling.

15 The milling time required for combustion may be substantially shortened by stopping the mill after an initial period of milling, keeping the powder stationary for a fixed period of time and then recommencing the milling process. This procedure may also be used to cause 20 combustion to occur in those reactions where there is no combustion during continuous milling.

The process of the invention may also be used to produce ultra-fine grain size particles of metals, alloys 25 or ceramic materials directly as a consequence of the mechanical activation. These ultra-fine particles may have a grain size of 1 micron or less.

The process is applicable to the reduction of a wide 30 range of metal compounds including oxides, sulphides, halides, hydrides, nitrides, carbides and/or phosphates. The only limitations are that there must be a negative free energy change associated with the reduction process. It is necessary that the particles of solid reaction

- 9 -

materials are fractured during the mechanical activation to expose fresh surfaces to the reducing agent. The fracturing may also occur as a result of the chemical reactions occurring in the system.

5

As described above, the reducing agent may be solid, liquid or gaseous. Candidate solid reducing agents include highly electronegative solids such as calcium, magnesium and sodium. Suitable liquid reducing agents  
10 include lithium alkyls dissolved in hydrocarbons, alkali metals dissolved in liquid ammonia and sodium-potassium alloys. Examples of gaseous reducing agents include hydrogen, chlorine and carbon monoxide.

15 On completion of the mechanical activation, the reducing agent may be removed from the reaction product by standard chemical means. For example, where calcium metal is used as the reducing agent, the resulting calcium  
oxide may be hydrated by reacting it with water. The  
20 resultant calcium hydroxide may then be dissolved in a suitable solvent and removed by filtration. In some instances, it may not be necessary to remove the reducing elements on completion of the process. For example, the  
oxide particles formed during the reaction may then form  
25 the basis of the hard phase in a dispersion hardened alloy.

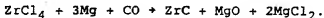
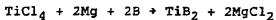
It will be appreciated from the above description that the invention is not limited to the use of any particular metal compounds or reducing agents.  
30 Furthermore, the material being reduced or the reducing agent(s) may be either solid, liquid or gas with the proviso that at least one of the materials is solid.

The term "alloy" as used herein refers to a metallic solid formed from an intimate combination of two or more metals and/or metalloids. The alloys which may be produced by the invention include those where the major element is from the transition metal group or the lanthanide series (the rare earths) and further include all binary, tertiary and higher order alloys. Minor additions may include metalloids or non-metals such as boron or carbon, for example, in the production of rare earth permanent magnet materials, such as,  $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{26}\text{B}_8$ .

The alloys may be single phase solid solutions, stoichiometric compounds or consist of two or more phases where each phase may be a solid solution or stoichiometric compound. Examples of the metals and/or alloys which may be produced by the process include copper, zinc, iron, titanium, alpha or beta brass ( $\text{CuZn}$ ),  $\text{NiTi}$ ,  $\text{SmCo}_5$  and Misch metal.

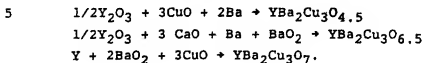
20 The term "ceramic material" as used herein refers to a material which contains one or more phases that are compounds of metals and non-metals. Ceramic materials comprise all engineering materials or products (or portions thereof) that are chemically inorganic, except 25 metals and alloys. The types of ceramic materials that may be produced by the process of the invention include ceramic borides, carbides, nitrides and oxides. For example, titanium boride and zirconium carbide may be produced by the following reactions:

30



- 11 -

The process of the invention may also be used to produce ceramic material superconductors, for example as shown in the following reactions:



One advantage of the above reactions is that the oxygen content of the superconductor is fixed by the stoichiometry rather than by thermal treatment.

The mechanically activated chemical reduction process described above additionally possess a number of advantages over conventional processing:

1. The process allows the direct formation of substantially pure metals from reducible metal compounds, without the use of high temperatures.
2. The process allows the direct formation of crystalline or amorphous alloys from reducible metal compounds without first having to process the compounds into pure metals and then combine the pure metals to form the alloys.
3. The process allows the direct formation of powder products, without having to first manufacture the bulk metal, alloy or ceramic material and then convert it to a powder form.
4. The process allows the direct formation of ultra-fine grain size particles of metals, alloys or ceramic material without having to first produce the

- 12 -

metal, alloy or ceramic material and then generate ultra-fine grain size particles.

Advantages (1) to (4) are important in the case of 5 reactive elements and alloys, such as the rare earths, which are difficult to produce using conventional high temperature (melt/cast or powder metallurgy) technologies. The resulting product should be suitable for a wide range of powder metallurgical applications.

10

The invention is further described in and illustrated by the following examples. These examples are not to be construed as limiting the invention in any way.

#### 15 Example 1

Copper oxide and calcium were milled together using toluene as a lubricant in an inert atmosphere ( $N_2$  gas) using a SPEX Model 8000 mixer/mill, hardened steel vial 20 and 3 tungsten carbide balls. The total mass of the balls was approximately 24 grams and the ball to powder mass ratio was approximately 3:1. Equal atomic masses of copper (as copper oxide) and calcium, together with an additional 10% of calcium were milled for up to 24 hours. 25 Approximately 6ml of toluene was used as the lubricant. Following milling the products of the reaction were identified by X-ray diffraction. The milling was found to cause the reaction:

30



to occur progressively as a function of time. After 24 hours milling the reaction was complete.

- 13 -

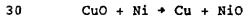
At the completion of milling, the calcium oxide and the unreacted calcium were removed using a standard technique which involved hydrating the CaO by reacting with water. The resulting  $\text{Ca(OH)}_2$  was then dissolved in dilute mineral acid and removed by filtration.

#### Example 2

10 Copper oxide and calcium were milled together as detailed in Example 1, with the exception that no lubricant was added to the powders prior to milling and the steel balls were substituted for tungsten carbide. The powders were "dry" milled for various times up to 24  
15 hours. After approximately 10 minutes of milling sufficient heat was generated by the exothermic heat of reaction of the reduction process, to cause spontaneous combustion and melting of the powders. Examination of the resulting products of the combustion process showed the  
20 presence of Cu, CuO, Ca, CaO,  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}_2\text{CaO}_3$ . After milling for a further 24 hours, mechanical reduction and alloying occurred such that the final phases present were CaO and Cu.

#### 25 Example 3

Copper oxide and nickel were milled together as in Example 2. Milling caused the reduction reaction:



to occur progressively such that after 24 hours milling the reaction was complete. No evidence of self-combustion as in Example 2 was observed.



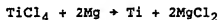
Example 4

Equal atomic masses of Zn (as ZnO) and Cu (as CuO) were dry milled with 10% excess calcium as per Examples 2 and 3. In this experiment the steel vial was cooled to 0°C and argon gas was used as the inert atmosphere. The milling time was 24 hours. At the completion of milling, the products consisted of the  $\beta'$  CuZn intermetallic phase and CaO. The relevant reaction is:

Example 5

15

Equal atomic masses of titanium (as liquid titanium tetrachloride) and magnesium, together with an additional 15% magnesium were milled as in Example 1 using eight stainless steel balls of total mass 86 grams. The milling 20 caused the reaction:



to occur progressively as a function of time. After 16 25 hours milling, the reaction was complete. At the completion of milling one of the following procedures was used to remove the  $\text{MgCl}_2$  and unreacted Mg from the Ti.

In procedure 1, the milled powder was washed in a 30 solution of 10% HCl in water to dissolve the  $\text{MgCl}_2$  and Mg, followed by washing in distilled water and filtration. With procedure 2, the  $\text{MgCl}_2$  and Mg were removed by vacuum distillation for 24 hours at 900°C under a vacuum of  $10^{-5}$  torr. Procedures 1 and 2 resulted in average powder sizes 35 of approximately 0.2 and 2 $\mu\text{m}$ , respectively.

Example 6

Titanium tetrachloride and magnesium were milled  
5 together as described in Example 5, except that the  
milling was carried out at a temperature of -55°C by  
cooling the vial. At -55°C titanium tetrachloride is a  
solid (m.p. = -24°C) and milling involved a solid state  
reaction. After 3 hours milling, the reaction was  
10 complete.

Example 7

Appropriate amounts of  $TiCl_4$ ,  $VCl_3$  and  $AlCl_3$  to form  
15 the alloy Ti-6%V-4%Al were milled with 15% excess  
magnesium. The milling was carried out as described in  
Example 5 with the alloy powder being formed after 18  
hours.

20 Example 8

Equal atomic masses of zinc (as ZnO) and titanium,  
together with an excess 10% titanium were dry milled as  
described in Example 1. X-ray diffraction analysis showed  
25 that the reaction:



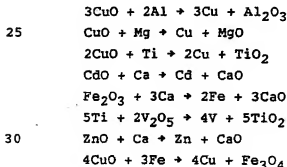
had initiated after approximately 5 hours and was  
30 essentially complete after 49 hours. A combustion  
reaction did not occur.

In a separate series of tests the samples were  
milled for 5.5 hours. The mill was turned off for periods

of time between 2 and 13 hours. In the sample held for 13 hours, combustion occurred 2 seconds after milling was restarted. The time required for combustion increased with decreasing holding time, such that for a sample held 5 for 6 hours, combustion occurred 73 seconds after the mill was restarted. Combustion was not observed in a sample held stationary for 2 hours. The time required for combustion after holding for 13 hours was found to decrease with an increase in the initial milling time; 10 such that in a sample milled for 6 hours, combustion occurred after 1 second; after 5 hours, combustion occurred after 3 seconds while no combustion occurred in the sample milled for 4.5 hours.

#### 15 Example 9

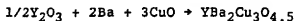
The following reactions were carried out by milling the indicated reactants together as in Example 1. Approximately 8 grams of powders were used in all tests, 20 including a 10% stoichiometric excess of the reducing agent. Milling times ranged from a few seconds to 48 hours.



- 17 -

Example 10

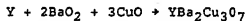
Appropriate masses of  $Y_2O_3$ , Ba and CuO to give the overall composition  $YBa_2Cu_3O_{4.5}$  were milled together as described in Example 2. After approximately 15 minutes of milling the reaction:



10 occurred by a combustion reaction.

Example 11

Appropriate masses of Y,  $BaO_2$  and CuO to give the overall composition  $YBa_2Cu_3O_7$  were milled together as described in Example 2. After approximately 14 minutes of milling the reaction:



20

occurred by a combustion reaction.

CLAIMS:

1. A process for the production of a metal, alloy or ceramic material, characterised in that:

5

a mixture of at least one reducible metal compound and at least one reducing agent is subjected to mechanical activation to produce a metal or alloy product;

10

optionally a non-metal, or a compound which provides the non-metal, is included in the reaction mixture to produce a ceramic material product; and/or

15

optionally at least one other metal or a metalloid is included in the reaction mixture for incorporation into the ceramic material or alloy product.

20 2. A process as claimed in Claim 1, characterised in that a reducible metal compound is subjected to mechanical activation in the presence of at least one reducing agent to produce a metal product.

25 3. A process as claimed in Claim 1, characterised in that two or more reducible metal compounds are subjected to mechanical activation in the presence of at least one reducing agent used to produce a mixture of metals or an alloy product.

30

4. A process as claimed in Claim 2 or Claim 3, characterised in that a further metal and/or a metalloid is included in the reaction mixture so that the further metal and/or metalloid is incorporated into the metal, alloy mixture or alloy product.

35

- 19 -

5. A process as claimed in Claim 1, characterised in that at least one reducible metal compound is subjected to mechanical activation in the presence of at least one  
5 reducing agent and a non-metal, or compound which provides the non-metal, to produce a ceramic material product.

6. A process as claimed in Claim 5, characterised in that a further metal and/or metalloid is included in the  
10 reaction mixture so that the further metal and/or metalloid is incorporated into the ceramic material product.

7. A process as claimed in any one of the preceding  
15 claims, characterised in that the reaction mixture is mechanically activated by high energy ball milling.

8. A process as claimed in any one of the preceding claims, characterised in that the mechanical activation is  
20 conducted in an inert or reducing atmosphere.

9. A process as claimed in any one of the preceding claims, characterised in that a lubricant is added to the reaction mixture.

25

10. A process as claimed in any one of the preceding claims, characterised in that the mechanical activation is carried out intermittently.

30 11. A process as claimed in any one of the preceding claims, characterised in that the reducible metal compound is selected from metal oxides, sulphides, halides, hydrides, nitrides, carbides and/or phosphates.

12. A process as claimed in any one of the preceding claims, characterised in that the reducing agent is a solid selected from calcium, magnesium and sodium.

5 13. A process as claimed in any one of Claims 1 to 11 characterised in that the reducing agent is a liquid selected from lithium alkyls dissolved in hydrocarbons, alkali metals dissolved in liquid ammonia and a sodium-potassium alloy.

10

14. A process as claimed in any one of Claims 1 to 11 characterised in that the reducing agent is a gas selected from hydrogen, chlorine and carbon monoxide.

15 15. A process as claimed in any one of the preceding claims characterised in that the metal, alloy or ceramic material produced by the process has ultra-fine grain size particles.

20 16. A process as claimed in any one of Claims 1 or 5 to 15 characterised in that the ceramic material product is a ceramic boride, carbide, nitride or oxide.

25 17. A process as claimed in any one of Claims 1 or 5 to 16 characterised in that the ceramic material product is a superconductor.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/AU 89/00550

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) 6

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl.<sup>4</sup> C22B 5/00, 5/04, 5/12; C22C 1/04, 1/10; C04B 35/00

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched 7

Classification System |

Classification Symbols

IPC

C22B 5/00, 5/04, 5/12; C22C 1/04, 1/10; C04B 35/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the extent that such Documents are included in the Fields Searched 8

AU : as above

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT 9

Category*	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 12	Relevant to Claim No 13
A	GB,A, 626653 (REGIE NATIONALE DES USINES RENAULT) 19 July 1949 (19.07.49)	(1 - 17)
A	FR,A, 856598 (DEUTSCHE GOLD-UND SILBER SCHEIDANSTALT) 18 June 1940 (18.06.40)	(1 - 17)
A	FR,A, 1100993 (MEDVEDIEFF) 27 September 1955 (27.09.55)	(1 - 17)
A	US,A, 4668282 (GILMAN et al) 26 May 1987 (26.04.87)	(1 - 17)
P, A	WO,A, 89/10194 (SCIENTIFIC GENERICS LTD) 2 November 1989 (02.11.89)	(1 - 17)

(Continued)

* Special categories of cited documents: 10		*T* Later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
*E* earlier document but published on or after the international filing date		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*Z* document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search  
6 April 1990 (06.04.90)

International Searching Authority

Australian Patent Office

Date of Mailing of this International Search Report

18 April 1990

Signature of Authorized Officer

B. BOURKE



## FURTHER INFORMATION CONTAINED FROM THE SECOND SHEET

A	DERIVAT ABSTRACT ACCESSION NO. 87-248251/35, Class L02, SU,A, 1281550 (VILTIENBERGSTEINMET) 7 January 1987 (07.01.87)	(1 - 17)
A	DERIVAT ABSTRACT ACCESSION NO. 87-190393/27, Class P53, SU,A, 1169263 (AS SIBE MINERAL ORE) 23 November 1986 (23.11.86)	(1 - 17)
A	DE,A, 1261326 (DR.-ING. HELMUT v. ZEPPELIN) 15 February 1968 (15.02.68)	(1 - 17)

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE 1

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers ..., because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  - 2. ☐ Claim numbers ..., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claim numbers ..., because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4 (a):

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING 2

This international Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.
2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:
3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims: it is covered by claim numbers:
4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

## Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON  
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/AU 89/00550

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report			Patent Family Members		
US	4668282	AU 66601/86 EP 229499 PT 83942	BR 8700011 JP 62146202 ZA 8609425	DK 6065/86 NO 865063	

END OF ANNEX